

(21) Application No 9224786.5

(22) Date of filing 26.11.1992

(30) Priority data

(31) 9125301

(32) 28.11.1991

(33) GB

(71) Applicant

Leslie Donald Moore-Searson

4 Meldon Close, Fulham, London, SW6 2AW,  
United Kingdom

(72) Inventor

Leslie Donald Moore-Searson

(74) Agent and/or Address for Service

Urquhart-Dykes &amp; Lord

91 Wimpole Street, London, W1M 8AH,  
United Kingdom(51) INT CL<sup>5</sup>

A47G 1/16

(52) UK CL (Edition L)

A4X XU25

(56) Documents cited

US 4473957 A

US 4241510 A

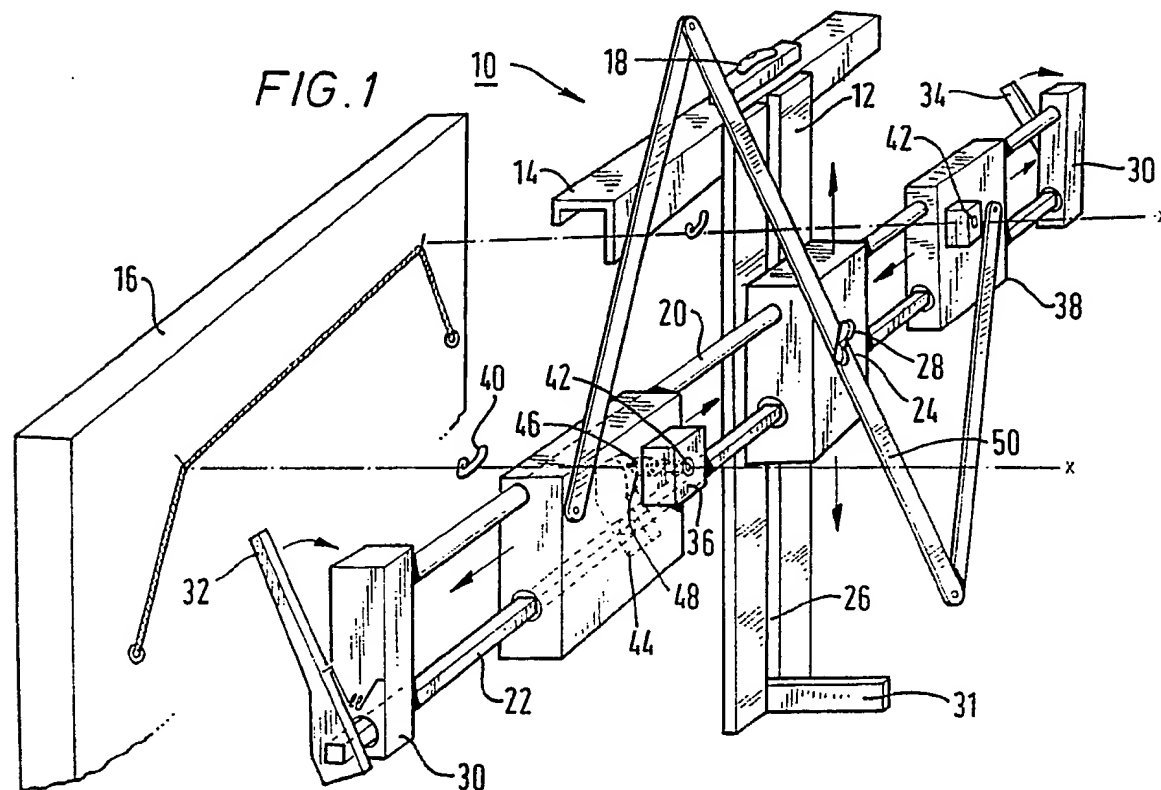
(58) Field of search

UK CL (Edition L) A4X

INT CL<sup>5</sup> A47G

## (54) Wall marking device

(57) A device for locating and marking the position of a mounting means from which a picture may be hung by suspension means attached to the picture comprises a picture locating means (14) for contacting a horizontal edge of the picture (16), at least one marker unit (36, 38) movable horizontally on a slider means (20, 22) which in turn is movable vertically with respect to the picture locating means (14). Each marker unit has a hook (40) to engage the suspension means of the picture on one face and a pre-inked marker pad on the opposite face. The suspension means is attached to hooks and the marker unit(s) moved to the desired position. The device-picture assembly is then offered to the wall at the pre-selected position and the marker units are actuated to mark the wall at the points corresponding to the positions of the hooks. Mounting means may be fixed at the marked points and the picture hung therefrom.



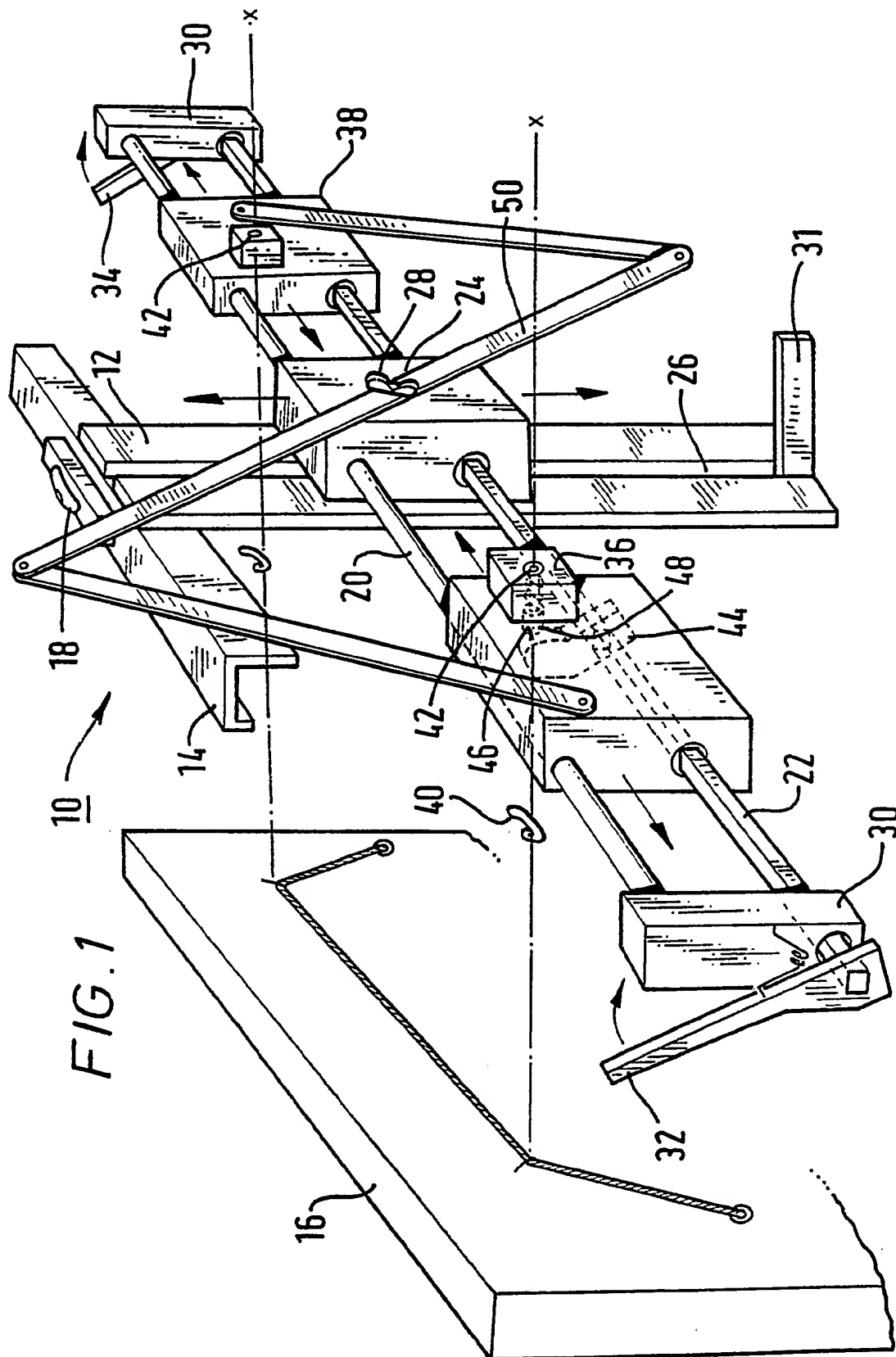


FIG. 2

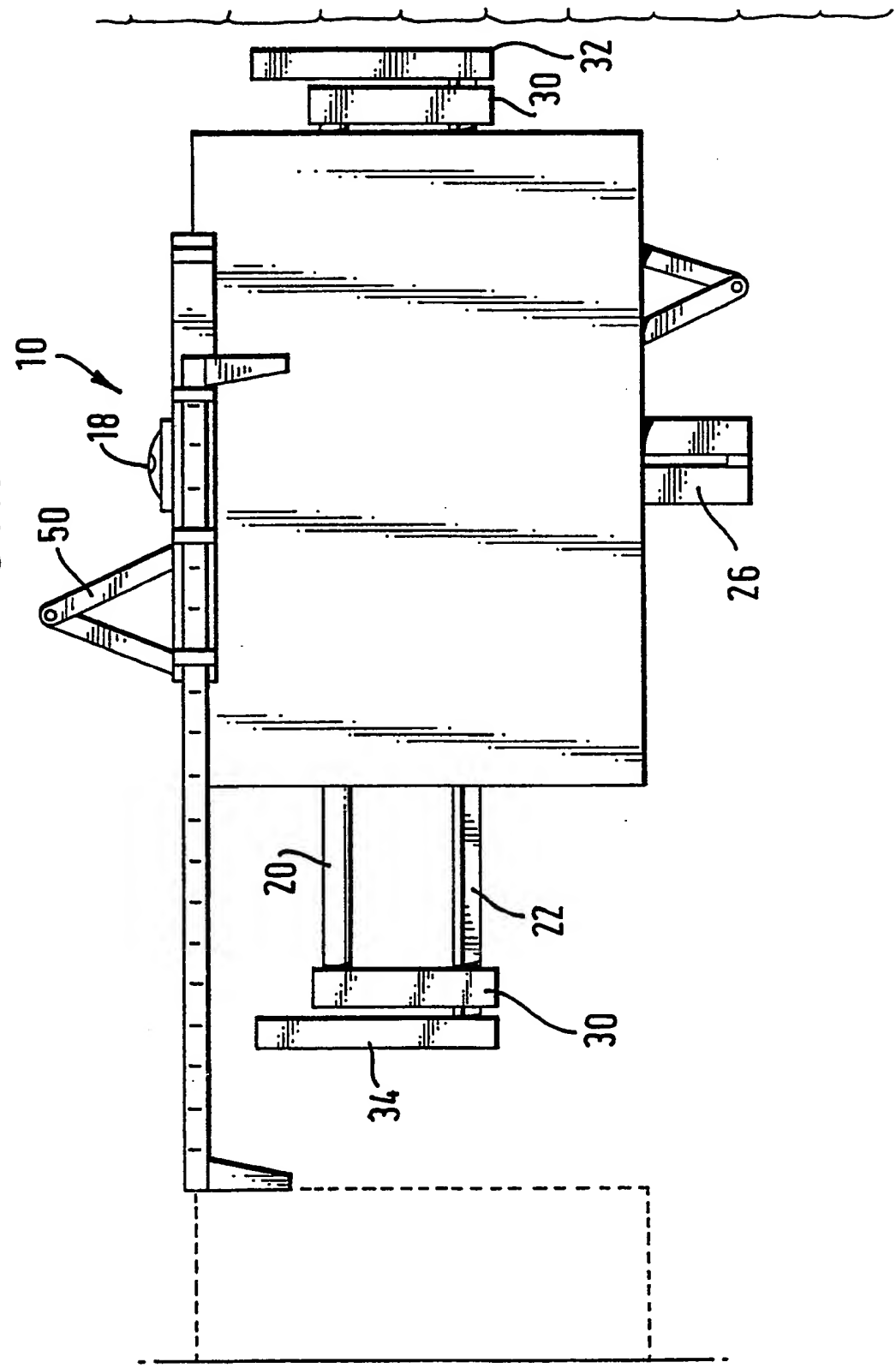
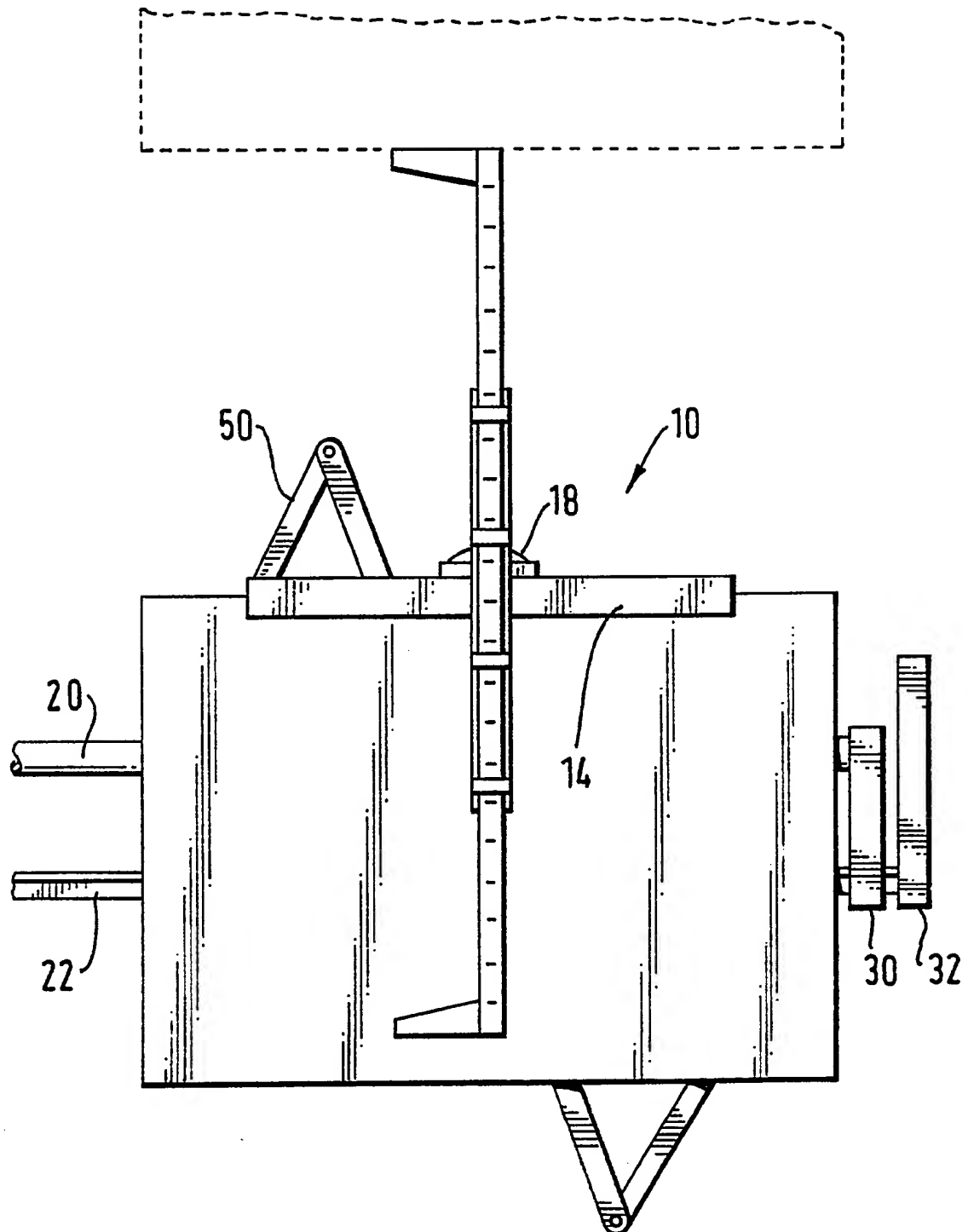


FIG. 3



4 / 4

FIG. 4

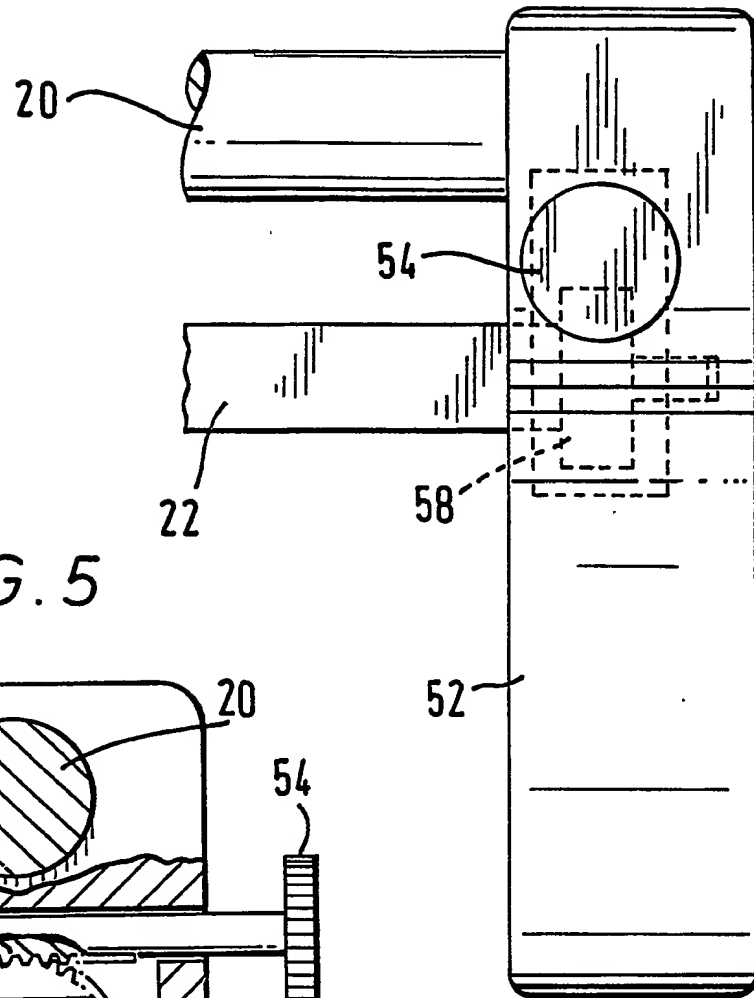
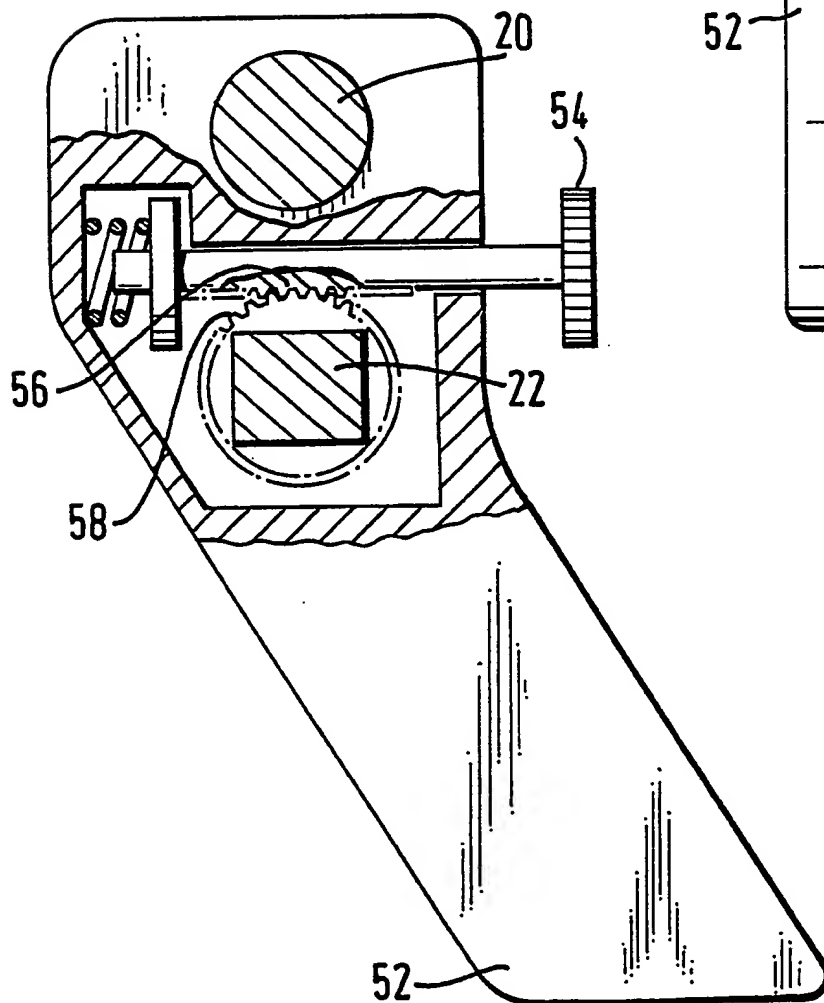


FIG. 5



2262443

WALL MARKING DEVICE

5

The present invention relates to a device for accurately locating and marking positions on a wall for placement of attachments for suspending a picture, or other wall mounted articles in a preselected position.

10

Hanging a picture at an exact point can be a difficult and laborious task. Preferably, the picture is suspended by a cord from two points on the wall in order to provide most stability and security. Numerous methods have been suggested for locating the point where the hangers should be attached to the wall so that the picture will hang at the desired position. However, all involve a degree of estimation since the hanger locations are obscured behind the picture frame.

15

20

Devices to help reduce the trial and error aspect of finding and marking the correct wall position for hooks or hangers have been previously proposed.

25

US-A-4220309 discloses apparatus for positioning a picture or the like on a wall. The apparatus comprises an elongate body which has adhesive strips on either side for securing the picture frame to the body and the body to the wall. In the central portion of the body is a tab which can engage with the picture cord. Above and below the tab are apertures through which marks can be made on the wall. In use of the device the frame is attached to the body so that the tab engages the picture cord, the body is offered to the wall in the desired position, the frame is then detached from the body and the position is marked on the wall through the apertures.

30

35

US-A-4382337 discloses a device for locating a suspension hook. It comprises a frame supporting carrier which is suspended by a string or line. A marking pointer extends horizontally

towards the wall surface from the carrier and is grooved to receive a picture cord. In use, the carrier together with the frame supported by engagement of its cord, is positioned on the wall to make an impression on the wall for locating the suspension hook.

US-A-4473957 describes a device for locating a hanger on a wall. It comprises a bracket which temporarily attaches to a frame with a top portion overhanging the top of the frame, a back portion disposed behind the frame and a channel extending obliquely from the top portion to the back portion. A tab on the back portion engages the picture wire and a screw system produces tension in the wire similar to that existing when the frame is hung. When the picture is in the desired position a pin is pushed through the channel to make a mark on the wall where the hanger should be inserted.

GB-A-2213717 discloses a device with an activatable marking means which engages with the top of the frame and with the picture wire. The picture wire is held taut by a tensioning strap simulating the tension that exists when the frame is hung on the wall. A holding clip engages with the bottom of the picture and the strap is releasably held against the outer edge of the clip. Once the appropriate position has been selected, the picture is pressed against the wall so that the activatable marking means marks the wall at the point where a hanger should be inserted.

US-A-4241510 discloses a device for hanging pictures which comprises an inverted T-shape with cross-arms and a neck part. Slide members on the cross-arms engage on the picture wire. Locating marks on the neck indicate the top of the picture and are used to position the device at a desired wall location for the picture with the slide members locating the hangers.

It is an object of the present invention to provide a simple device for accurately locating and marking positions on a wall, behind a picture, for arrangement of mounting means for hanging the picture.

5

According to the present invention there is provided a device for locating and marking at least one position for mounting means for a picture etc to be hung therefrom by suspension means attached to the picture, comprising a picture locating  
10 means adapted to contact a horizontal edge of the picture, at least one marker unit movable horizontally on slider means, said slider means being movable vertically with respect to said picture locating means, the or each marker unit having hook means to engage the suspension means on one face thereof and  
15 wall marking means on an opposite face thereof.

Preferably the device comprises two marker units movable along the same axis.

20 Preferably the two marker units are connected by a linkage means for such movement together as to maintain them equidistant from a central point.

Preferably the wall marking means is a pre-inked marker pad  
25 actuatable by remote, manually operable means to contact and mark the wall.

Preferably the manually operable means is at least one spring loaded lever cooperatable with a rotatable cam which actuates  
30 the wall marking means.

Alternatively the manually operable means is at least one push button means, which actuates a rotatable cam which in turn actuates the wall marking means.

35

For a better understanding of the present invention, and to show more clearly how it may be put into effect, reference will



now be made to the accompanying drawings in which:-

Figure 1 is a perspective view for the preferred embodiment of the invention;

5

Figure 2 is a plan view of the embodiment of Figure 1 in use locating a wall position in close proximity to a corner or other obstruction;

10

Figure 3 is a plan view of the embodiment of the invention shown in Figure 1 in use for locating the wall position when hanging pictures in a group;

15

Figure 4 is an end view of another embodiment of a handgrip; and

Figure 5 is a sectional view of the handgrip illustrated in Figure 4.

20

Referring to Figure 1, the wall marking device 10 has an upright member 12 with an upper end 14 capable of engaging the frame of a picture 16. In the preferred embodiment shown, the end 14 can carry a spirit level 18 for indicating the true line of the frame. At a lower end of the upright, extending perpendicularly thereto is a balancing support 31. Arranged at right angles to the upright 12, are two cross-pieces 20 and 22 in a substantially parallel, spaced apart arrangement, the upper piece 20 having a circular cross-section and the lower piece 22 having a square cross-section. The cross-pieces 20 and 22 are attached to the upright 12 by a tensioning unit 24. The tensioning unit 24 is slidably mounted on a running surface 26 in the upright 12 and can be fixed in any given position by a lock means 28. At each end of the cross-pieces 20 and 22, there is a handgrip 30 connected such that cross-piece 20 is fixed, but cross-piece 22 is capable of rotation through bearings in the grips 30. The position of cross-piece 22 relative to the handgrip 30 can be secured by a pair of spring

25

30

35

loaded levers 32 and 34 located one at each end adjacent the handgrips 30.

5 Figures 4 and 5 illustrate an alternative embodiment for the handgrips. The handgrips 52 are in the form of pistol grips. The rotational position of the cross-piece 22 relative to each handgrip 52, is secured by a push button 54. Each push button 54 is integral with a short rack 56. Each rack 56 is in mesh with an associated pinion 58 which is fixed to the end of the  
10 cross-piece 22.

Two marker units 36 and 38 are slidably mounted on the cross-pieces 20 and 22. Each marker unit has a hook 40 attached to the picture facing side and a retractable marking pad 42  
15 attached to the wall facing side. Within in each marker unit is a captive cam 44 which allows the square-section cross-piece 22 to slide through in a transverse direction. The heel 46 of the cam 44 co-operates with the base 48 of the retractable marking pad 42 which is biased towards the heel 46.

20 A z-frame of jointed rods 50 connects the two marker units 36 with the central tensioning unit 24 so that the relative movements of the marker units are co-ordinated and maintained equidistant from the tensioning unit 24.

25 In use of the device, the lock means 28 on the tensioning unit 24 is loosened. The picture 16 to be hung on the wall is arranged on the device so that the upper edge of the frame is engaged centrally with the upper end 14 of the upright 12. The  
30 picture cord is passed over the hooks 40 by horizontally moving the marking units and by vertically moving the tensioning unit 24. The tensioning unit 24 is adjusted such that the upper edge of the picture frame is in contact with the picture locating means 14. The weight of the picture itself tensions  
35 the picture cord. This enables the device to compensate for any stretch in the picture cord. By adjustment of these elements, the picture cord is tensioned and the optimum

positions for the wall attachments relative to the picture frame are determined. Once these have been established, the tensioning unit may be fixed in position by tightening the lock means 28. The device-picture assembly is then lifted by means of the handgrips 30, and offered to the wall so that the marking units 36 and 38 and the balancing support 31 rest against the wall at the approximate desired location for hanging.

Once satisfied that the device-picture assembly is in the correct position, the levers 32 and 34 may be depressed. This causes cross-piece 22 and thus cam 44 to rotate. The heel 46 of the cam 44 urges the retractable marking pads 42 (which have been pre-inked) out of the housing towards the wall where they make a mark at the exact positions where the bills of the hooks should be situated. Alternatively, the push buttons may be depressed. This causes the captive cam 44 to rotate and the heel 46 to urge the retractable marking pads towards the wall.

The device-picture assembly is then withdrawn from the wall and the picture removed. The picture hooks are fastened to the wall at the marked positions and the picture may then be hung.

**CLAIMS:**

1. A device for locating and marking at least one position for mounting means for a picture etc. to be hung therefrom by suspension means attached to the picture, comprising a picture locating means (14) adapted to contact a horizontal edge of the picture, at least one marker unit (36,38) movable horizontally on slider means (20,22), said slider means being movable vertically with respect to said picture locating means (14), the or each marker unit (36,38) having hook means (40) to engage the suspension means on one face thereof and wall marking means (42) on an opposite face thereof.
2. A device as claimed in Claim 1 wherein there are two marker units (36,38) movable along the same axis.
3. A device as claimed in Claim 1 or 2 wherein the two marker units (36,38) are connected by a linkage means (50) for such movement together as to maintain them equidistant from a central point.
4. A device as claimed in any one of the preceding claims wherein the wall marking means is a pre-inked marker pad (42) actuatable by remote manually operable means to contact and mark the wall.
5. A device as claimed in Claim 4 wherein the manually operable means is at least one spring loaded lever (30,32) cooperatable with a rotatable cam (44) actuating the wall marking means (42).
6. A device as claimed in Claim 4 wherein the manually operable means is at least one push button means (54) cooperatable with a rotatable cam (44) actuating the wall marking means (42).

7. A method of hanging a picture comprising the steps of:
  - i. arranging the picture on a device according to Claim 1 such that a horizontal edge of the picture is located in the picture locating means (14);
  - ii. passing the suspension means attached to the picture over the hooks (40) on the marker units (36,38);
  - iii. adjusting the position of the marker units to the optimum position;
  - iv. offering the device picture assembly to the wall at the pre-selected location;
  - v. actuating the marking means by the manually operable means to mark the position on the wall where the mounting means should be attached;
  - vi. fixing the mounting means to the wall at the marked position and hanging the picture therefrom by the suspension means attached to the picture.
8. A device for locating and marking at least one position for mounting means for a picture to be hung therefrom by suspension means attached to the picture substantially as described herein with reference to the accompanying drawings.

**Patents Act 1977**  
**Examiner's report to the Comptroller under**  
**Section 17 (The Search Report)**

Application number

GB 9224786.5

**Relevant Technical fields**

(i) UK CI (Edition L ) A4X

(ii) Int CI (Edition 5 ) A47G

Search Examiner

P N DAVEY

**Databases (see over)**

(i) UK Patent Office

(ii)

Date of Search

22 MARCH 1993

Documents considered relevant following a search in respect of claims 1-8

Category (see over)	Identity of document and relevant passages	Relevant to claim(s)
A	US 4473957 (FAULKNER) see eg Figures 1, 2	1 at least
A	US 4241510 (RADECKI) see eg Figure 3	1 at least

Category	Identity of document and relevant passages	Relevant to claim(s)

### Categories of documents

**X:** Document indicating lack of novelty or of inventive step.

**Y:** Document indicating lack of inventive step if combined with one or more other documents of the same category.

**A:** Document indicating technological background and/or state of the art.

**P:** Document published on or after the declared priority date but before the filing date of the present application.

**E:** Patent document published on or after, but with priority date earlier than, the filing date of the present application.

**&:** Member of the same patent family, corresponding document.

**Databases:** The UK Patent Office database comprises classified collections of GB, EP, WO and US patent specifications as outlined periodically in the Official Journal (Patents). The on-line databases considered for search are also listed periodically in the Official Journal (Patents).





**Offenlegungsschrift 2262 443**

Aktenzeichen: P 22 62 443.7-45

Anmeldetag: 20. Dezember 1972

Offenlegungstag: 5. Juli 1973

Ausstellungspriorität: --

Unionspriorität

Datum: 21. Dezember 1971 28. Dezember 1971 3. April 1972

Land: Japan

Aktenzeichen: 46-103204 46-105736 47-32642

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung einer Negativplatte aus Eisen für einen alkalischen Akkumulator**Zusatz zu:** --**Ausscheidung aus:** --**Anmelder:** Agency of Industrial Science & Technology, Tokio**Vertreter gem. § 16 PatG:** Thomsen, D., Dr. rer. nat., Patentanwalt, 8000 München**Als Erfinder benannt:** Fukuda, Masataro; Iwaki, Tsutomu; Mitsumata, Tadayasu; Kadoma, Osaka (Japan)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

2262443

München, den 20. Dezember 1972

Agency of Industrial Science and Technology

Tokyo / Japan

Verfahren zur Herstellung einer Negativplatte aus Eisen für  
einen alkalischen Akkumulator

Die Erfindung betrifft ganz allgemein die Herstellung einer, für einen alkalischen Akkumulator geeigneten negativen Elektrode aus Eisen, und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung einer gesinterten eisernen Negativ-Elektrode, in welcher Eisenteilchen miteinander verflochten und aneinander gebunden vorliegen, um einen Zerfall von aktivem Material zu verhindern.

Es besteht ein wachsender Bedarf für wiederaufladbare Sekundärbatterien als Stromquellen für elektrisch angetriebene Automobile und verschiedenartige tragbare Einrichtungen, die im Stande sind, eine wirksame Entladung und eine hohe Ampère-Stunden-Leistung zu gewährleisten. Ein alkalischer Akkumulator

nach dem Stande der Technik verwendet Lithium oder Natrium als aktives Material der negativen Elektrode. Ein anderer Akkumulator nach dem Stande der Technik verwendet Luft als aktives Material für die positive Elektrode. Im Verlaufe von Untersuchungen zum Auffinden eines wirksamen aktiven Materials für die negative Elektrode eines alkalischen Akkumulators wurde Zink untersucht, jedoch bleiben wegen dessen Unzulänglichkeiten insofern, als sich ein harzartiger Niederschlag beim Aufladen bildet, der einen Kurzschluß des Akkumulators bewirkt, auch hier noch viele Probleme offen. Eiserne Negativ-Elektroden sind aus dem Stande der Technik bekannt. Obwohl die Ausgangsspannung niedriger als die von Zinkelektroden ist, liefert die eiserne Negativ-Elektrode eine größere Ampère-Stunden-Kapazität pro Gewichtseinheit, bei geringerer Löslichkeit in einer alkalischen Elektrolyt-Lösung, und daher ist es weniger wahrscheinlich, daß sich harzartige Produkte an den Oberflächen der Elektrodenplatten während der Aufladung bilden. Außerdem sind eiserne Negativ-Elektroden weniger kostspielig als die Cadmium-Negativ-Elektroden gemäß dem Stande der Technik. Die eisernen Negativ-Elektroden nach dem Stande der Technik vom Typ der Taschenplatten enthalten fein-zerteilte Eisenteilchen, die in einer Trägerplatte angeordnet und auf eine gewünschte Dichte zusammengepresst sind.

Ein Nachteil der eisernen Negativ-Elektroden vom Taschentyp besteht darin, daß die Elektrode insgesamt einen hohen spezifischen Widerstand zu Beginn der Entladung hat, weil die

Eisenteilchen lediglich in die Platte gepresst sind und jedes Teilchen einfach in mechanischem Kontakt mit einem anderen steht, wodurch ein guter elektrischer Kontakt zwischen den Teilchen nicht geschaffen wird, und daß durch ein Teilchen zu einem anderen Teilchen durchgehende Ströme ein elektrisch nicht leitendes Reaktionsprodukt zwischen den Teilchen entwickeln und dementsprechend jedes Teilchen von anderen elektrisch isoliert ist, und daß ein Zerfall des aktiven Materials auftritt. Dies führt zu einem hohen spezifischen elektrischen Widerstand der Batterie und dementsprechend nimmt das gesamte Leistungsvermögen der Batterie ab.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird nun ein Verfahren zur Herstellung einer Negativplatte aus Eisen für einen alkalischen Akkumulator geschaffen, das die Stufen des Erhitzens eines Sauerstoff-enthaltenden Eisenverbindungspulvers, einschließlich nadelförmige Eisenverbindungsteilchen, auf einen ersten Temperaturbereich in einer Wasserstoffatmosphäre zur Herstellung eines Sinterkörpers, das Pulverisieren des Sinterkörpers zu fein-zerteilten Teilchen, das Stampfen der fein-zerteilten Teilchen in eine Form von gewünschter Gestalt, und das Sintern des gestampften Körpers bei einem zweiten Temperaturbereich in einer Wasserstoffatmosphäre, umfaßt.

In den anliegenden Zeichnungen ist:

Fig. 1 eine Querschnittsansicht im Aufriß eines alkali-

schen Akkumulators, der eiserne Negativ-Elektrodenplatten, hergestellt gemäß der vorliegenden Erfindung, enthält;

Fig. 2 ist ein charakteristisches Diagramm, das einen Elektroden- oder Platten-Nutzungsfaktor gegen das Potential einer Eisenelektrode (gegen  $\text{HgO}$ ) eines alkalischen Akkumulators gemäß dem ersten bevorzugten Verfahren der vorliegenden Erfindung, mit entsprechenden Eigenschaften von herkömmlichen alkalischen Akkumulatoren, aufgetragen zeigt;

Fig. 3 ist ein charakteristisches Diagramm das die Ladungswirksamkeit gegen die Ladezeit des alkalischen Akkumulators gemäß dem ersten bevorzugten Verfahren der vorliegenden Erfindung aufgetragen zeigt, mit entsprechenden Eigenschaften von herkömmlichen alkalischen Akkumulatoren;

Fig. 4 ist ein charakteristisches Diagramm das einen Platten-Nutzungsfaktor gegen das Potential einer Eisenelektrode (gegen  $\text{HgO}$ ) eines alkalischen Akkumulators gemäß einem zweiten bevorzugten Verfahren der vorliegenden Erfindung aufgetragen zeigt, mit entsprechenden Eigenschaften von herkömmlichen alkalischen Akkumulatoren; und

Fig. 5 ist ein charakteristisches Diagramm, das einen Platten-Nutzungsfaktor gegen das Potential einer Eisenelektrode (gegen  $\text{HgO}$ ) eines alkalischen Akkumulators gemäß einem dritten bevorzugten Verfahren der vorliegenden Erfindung aufgetragen zeigt, mit entsprechenden Eigenschaften von herkömmlichen alkalischen Akkumulatoren.

Kurz gesagt, werden bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung Sauerstoff-enthaltende Eisenverbindungsteilchen mit einer nadelartigen kristallinen Struktur auf einen ersten Temperaturbereich in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas zur Reduktion und zum Sintern der Verbindung erhitzt. Der Zweck des Sinterns besteht darin, den elektrischen spezifischen Widerstand zwischen den Teilchen herabzusetzen derart, daß der Gesamtwiderstand des Akkumulators auf einem Minimum gehalten wird. Während des Erhitzens werden die Eisenverbindungsteilchen reduziert und schrumpfen auf ein Drittel bis ein Zehntel der ursprünglichen Größe und sind lose miteinander unter Bildung eines Sinterkörpers verbunden. Der Sinterkörper wird zu fein-zerteilten, nadelartigen Teilchen einer vorherbestimmten Größe pulverisiert und anschließend unter einem vorherbestimmten Druck in eine Form einer gewünschten Gestalt, die für eine negative Elektrodenplatte geeignet ist, eingestampft. Das Stampfen erfolgt zur Herstellung einer vollständig selbst-tragenden Struktur, in welcher die nadelartigen Eisenteilchen miteinander verflochten sind und die zu einer gewünschten Dichte verpresst wird. Diese Struktur schafft im Verhältnis zu den in Berührung stehenden Bereichen zwischen den Teilchen ein großes Volumen an Zwischenräumen und dient somit zur Verhinderung eines Zerfalls von aktivem Material. An das Einstampfen schließt sich ein Sinterverfahren an, in welchem der Stampfkörper auf einen zweiten Temperaturbereich erhitzt wird, der höher liegt als der erste Temperaturbereich, um so die ge-

wünschte Porosität zu erzielen.

Ein Alternativverfahren zur Herstellung einer eisernen Negativ-Elektrodenplatte umfaßt das anfängliche Mischen von Sauerstoff-enthaltenden, nadelartigen Eisenverbindungsteilchen mit Sauerstoff-enthaltenden kugelförmigen Eisenverbindungsteilchen, welche kommerziell verfügbares Eisenverbindungspulver enthalten. Nach dem Mischen wird das Verfahren wie vorstehend beschrieben wiederholt und ein ähnliches Endprodukt erhalten, in welchem kugelförmige Teilchen in den Zwischenräumen zwischen den nadelförmigen Teilchen eingefangen sind.

Es sei bemerkt, daß die Eisenverbindungsteilchen anfänglich auf einen ersten Temperaturbereich erhitzt werden, der bei Temperaturen von  $500^{\circ}\text{C}$  bis  $1000^{\circ}\text{C}$  liegt. Wenn die Temperatur unterhalb  $500^{\circ}\text{C}$  ist, wird die Reduktion der Verbindungsteilchen längere Zeit erfordern und die gesinterten Eisenteilchen werden bei der Handhabung in Luft oxidiert werden und die gestampfte Form wird beträchtlich während des Sinterns bei einer zweiten Temperatur schrumpfen, so daß eine verminderte Porosität und eine erhöhte Anzahl von Rissen auftreten wird, die das Endprodukt unbrauchbar machen. Andererseits sind Schwierigkeiten beim Pulverisieren des Sinterkörpers in fein-zerteilte Teilchen einer gewünschten Größe und bei der Herstellung eines fest gestampften Strukturkörpers zu erwarten, wenn die erste Temperatur  $1000^{\circ}\text{C}$  übersteigt. Ebenso sei bemerkt, daß bei Dicken-Ab-

messungen im Bereich von 3 mm bis etwa 10 mm die Porositäten von 65 % bis 75 % meist geeignet sein werden. Wenn die Porosität unterhalb 65 % ist, wird der Platten-Nutzungsfaktor abnehmen. Wenn jedoch die erfindungsgemäßen Platten in einem alkalischen Nickel-Eisen-Akkumulator verwendet werden, kann die Dicke der Platten dünner als 2 mm mit einer Porosität von etwa 65 % wegen der Konstruktion des Akkumulators sein, in welchem die negativen Elektrodenplatten abwechselnd mit den positiven Elektroden angeordnet sind.

In Fig. 1 wird ein alkalischer Akkumulator 10 gemäß der vorliegenden Erfindung gezeigt, der einen Zellenkasten 11 aus Polyvinylchlorid umfaßt, der einen Elektrolyt 12 von 30 gew.-%igem Kaliumhydroxid und 1 g/l Kaliummonosulfid enthält. Der Zellenkasten 11 ist mit Luftelektroden 13 aus Fluoridharz-Pulver versehen, wobei die Luftelektroden an den gegenüberliegenden Seitenwänden des Zellenkastens angeordnet sind. Die Luftelektroden 13 sind mittels Bleidrähten 14 mit der positiven Polklemme 15 verbunden. In dem Zellenkasten 11 sind zwei eiserne Negativ-Elektrodenplatten 16, hergestellt gemäß der vorliegenden Erfindung, parallel zu der Oberfläche der Luftelektroden 13, angeordnet. Die eisernen Negativplatten 16 sind mittels Bleidrähten 17 mit der negativen Polklemme 18 verbunden. Benachbart, jedoch in räumlichem Abstand von den gegenüberliegenden Oberflächen der eisernen Negativplatten 16 ist jeweils einer von 4 Separatoren 19 aus Nylongewebe angeordnet. Zwischen



den zentral untergebrachten Separatoren 19 ist eine Hilfselektrode 20 angeordnet, die beispielsweise aus einem 20-mesh (0,84 mm)-Sieb aus Nickeldraht von 0,3 mm Durchmesser gebildet sein kann. Die Hilfselektrode 20 ist mittels eines Bleidrahts 21 mit einer Anschlußklemme 22 verbunden.

### B e i s p i e l 1

Teilchen aus Eisen(III)-oxyhydroxid vom  $\alpha$ -Typ ( $\alpha$ -FeOOH) von etwa 5 Mikron Länge und etwa 0,5 Mikron Breite werden auf eine Temperatur im Bereich zwischen  $500^{\circ}\text{C}$  und  $1000^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $700^{\circ}\text{C}$  und  $850^{\circ}\text{C}$ , in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas für eine Zeit von zumindest 30 Minuten zur Herstellung eines Sinterkörpers von Eisenteilchen erhitzt. Der Sinterkörper wird in fein-zerteilte Teilchen pulverisiert, durch ein 32-mesh (0,5 mm)-Sieb gegeben und unter einem Druck von etwa  $70 \text{ kg/cm}^2$  in eine rechteckige Form mit den Abmessungen 50 mm x 60 mm x 3,5 mm gestampft. Der Stampfkörper wird bei einer Temperatur im Bereich zwischen  $700^{\circ}\text{C}$  und  $1050^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bei etwa  $950^{\circ}\text{C}$ , in einer Wasserstoffatmosphäre für einen Zeitraum von zumindest 20 Minuten gesintert. Für Vergleichszwecke wird das gleiche Verfahren wie oben beschrieben wiederholt, mit der Ausnahme, daß Eisen(III)-oxyhydroxid-Teilchen vom  $\alpha$ -Typ mit einer Länge von etwa 1,5 Mikron und einer Breite von etwa 0,5 Mikron verwendet werden.

Ein alkalischer Akkumulator, der die so hergestellten

eisernen Negativplatten in der Anordnung, wie sie in Fig. 1 gezeigt wird, enthielt, wurde in einem Versuch geprüft, in welchem aufeinanderfolgend Ladung und Entladung erfolgte. Der Akkumulator wurde 20 Mal bei einer Stromdichte von  $50 \text{ mA/cm}^2$  entladen und bei einer Stromdichte von  $70 \text{ mA/cm}^2$  bis zum Doppelten der entladenen Ampère-Stunden aufgeladen. Die Kurve A von Fig. 2 zeigt ein Ergebnis einer Ausführungsform, welche die Verwendung von langen  $\text{FeOOH}$ -Teilchen umfaßt, wohingegen die Kurve B ein Ergebnis der Ausführungsform zeigt, bei der kurze  $\text{FeOOH}$ -Teilchen angewandt worden waren. Es wurden an einem alkalischen Akkumulator der gleichen Konstruktion unter Verwendung von eisernen Negativ-Elektrodenplatten aus Eisen (III)-oxid vom  $\alpha$ -Typ und elektrolytischem Eisen (unterhalb 350 mesh) identische Ladungs-Entladungsversuche durchgeführt und die Ergebnisse in den Kurven C bzw. D von Fig. 2 wiedergegeben. Wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, schafft die vorliegende Erfindung Elektroden- oder Platten-Nutzungsfaktoren von etwa 50 % bis 55 %, im Vergleich zu alkalischen Akkumulatoren, die herkömmliche kugelförmige Eisenteilchen enthalten, die lediglich Platten-Nutzungsfaktoren von 30 % bis 40 % liefern. Der Platten-Nutzungsfaktor wird in dieser Beschreibung als der Anteil an aktivem Material in der Gesamtmenge der Eisenteilchen angegeben, welche die eiserne Negativplatte bilden. Versuche bei von  $50 \text{ mA/cm}^2$  verschiedenen Entladungsstromdichten haben im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen wie oben geführt. Fig. 3 erläutert die Ladungswirksamkeiten der negativen Elektro-

den des oben beschriebenen Typs. Die Ladungswirksamkeit wurde durch Aufladen eines Paares eiserner Negativ-Elektroden bei einem 9 Ampère-Strom nach dem oben beschriebenen Ladungs-Entladungsversuch und durch Messen der Menge des an den negativen Elektroden erzeugten Wasserstoffgases bestimmt. Wie aus Fig. 3 zu ersehen ist, stellen die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung (Kurven A und B) eine rasche Aufladung infolge ihrer Fähigkeit, in der Anfangsperiode der Ladezeit mit einer höheren Geschwindigkeit als in der späteren Stufe aufgeladen zu werden, sicher. Die Kurven C und D entsprechen auch dem Eisen(III)-oxid bzw. elektrolytischen Eisenteilchen. Bezüglich der langen Nutzungsdauer eines Akkumulators zeigte ein durchgeführter Versuch, daß die vorliegenden Ausführungsformen nach einem durchgeführten Ladungs-Entladungs-Test in 60-facher Folge eine Abnahme von lediglich etwa 5 % der Ampère-Stunden-Kapazität aufwiesen, was im Vergleich zu einer Abnahme von etwa 10 % bei herkömmlichen Elektroden nach Anwendung eines Ladungs-Entladungs-Tests in 30- bis 60-facher Folge sehr vorteilhaft ist. Während die vorstehende Beschreibung sich mit  $\text{FeOOH}$ -Teilchen vom  $\alpha$ -Typ befaßte, wurden die gleichen Ergebnisse jedoch auch bei Verwendung von  $\text{FeOOH}$ -Teilchen vom  $\beta$ -Typ und  $\gamma$ -Typ erhalten.

#### Beispiel 2

Eisenoxyd-Teilchen vom  $\gamma$ -Typ ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) mit einer Länge

von etwa 2 Mikron und einer Breite von etwa 0,3 Mikron wurden auf eine Temperatur im Bereich zwischen  $500^{\circ}\text{C}$  und  $1000^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $700^{\circ}\text{C}$  und  $850^{\circ}\text{C}$ , in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas während eines Zeitraums von zumindest 30 Minuten zur Herstellung eines Sinterkörpers aus lose verbundenen Eisenteilchen erhitzt. Der Sinterkörper wird zu fein-zerteilten Teilchen pulverisiert, durch ein 32 mesh-(0,5 mm-)Sieb gegeben und unter einem Druck von etwa  $80 \text{ kg/cm}^2$  in eine rechteckige Form mit den Abmessungen  $50 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 3,5 \text{ mm}$  gestampft. Der Stampfkörper wird bei einer Temperatur im Bereich zwischen  $700^{\circ}\text{C}$  und  $1050^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bei etwa  $950^{\circ}\text{C}$  in einer Wasserstoffatmosphäre für einen Zeitraum von zumindest 20 Minuten gesintert. Zum Zwecke des Vergleichs wird das gleiche Verfahren wie vorstehend beschrieben wiederholt, mit der Ausnahme, daß Eisenoxid-Teilchen vom  $\gamma$ -Typ mit einer Länge von etwa 1 Mikron und einer Breite von etwa 0,5 Mikron verwendet werden. Die so hergestellten Endprodukte haben eine durchschnittliche Porosität von 69 %. Es wird der gleiche Ladungs-Entladungs-Test wie in Beispiel 1 bei den alkalischen Akkumulatoren, welche die vorstehenden Ausführungsformen enthielten, und den Akkumulatoren vom herkömmlichen Typ, wie sie in Beispiel 1 untersucht wurden, angewandt.

Fig. 4 zeigt Platten-Nutzungsfaktoren der vorliegenden Ausführungsformen (Kurve A' zeigt lange Teilchen und Kurve B' gilt für kurze Teilchen) und der herkömmlichen Typen (Kurve C

entspricht einem Eisen(III)-oxid vom  $\gamma$ -Typ und Kurve D gilt für elektrolytische Eisenteilchen). Wie aus Fig. 4 entnommen werden kann, zeigt eine eiserne Negativ-Elektrode unter Verwendung längerer Teilchen eine bessere Leistung als eine solche, bei der Eisenteilchen mit einer kürzeren Längenabmessung verwendet wurden. Untersuchungen, die bei von  $50 \text{ mA/cm}^2$  verschiedenen Entladungsstromdichten durchgeführt wurden, zeigten die gleichen Ergebnisse wie vorstehend beschrieben. Es wurde ferner gezeigt, daß die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung eine Abnahme von etwa 5 % in der Ampère-Stunden-Kapazität nach einem Ladungs-Entladungs-Versuch mit 60-facher Aufeinanderfolge erlitten.

### B e i s p i e l 3

Kugelförmige Eisen(III)-oxid-Teilchen vom  $\alpha$ -Typ mit einer Größe von etwa 0,2 Mikron im Durchmesser wurden anfangs mit zumindest 5 Gew.-% nadelförmiger Eisen(III)-oxyhydroxid-Teilchen vom  $\alpha$ -Typ ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) mit einer Länge von etwa 1 Mikron und einer Breite von etwa 0,2 Mikron gemischt (Mischung A). Die Mischung A wurde bei einer Temperatur im Bereich zwischen  $500^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $700^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$ , und insbesondere bei etwa  $820^\circ\text{C}$  in einer Wasserstoffatmosphäre für einen Zeitraum von zumindest 30 Minuten zur Herstellung eines Sinterkörpers von Eisenteilchen erhitzt. Der Sinterkörper wird zu fein-zerteilten Teilchen pulverisiert, durch ein 32-mesh-

(0,5 mm-)Sieb gegeben und unter einem Druck von etwa  $70 \text{ kg/cm}^2$  in eine Form mit den Abmessungen  $50 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 3,5 \text{ mm}$  gestampft. Der Stampfkörper wird anschließend bei einer Temperatur im Bereich zwischen  $700^\circ\text{C}$  und  $1050^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei etwa  $950^\circ\text{C}$ , in einer Wasserstoffatmosphäre für einen Zeitraum von zumindest 20 Minuten gesintert. Zum Zwecke des Vergleichs wurde eine Mischung von kugelförmigen Eisen(III)-oxid-Teilchen vom  $\alpha$ -Typ der gleichen Größe wie oben und zumindest 5 Gew.-% nadelförmiger Eisen(III)-oxid-Teilchen vom  $\gamma$ -Typ ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) mit einer Länge von etwa 1 Mikron und einer Dicke von etwa 0,1 Mikron (Mischung B) nach dem gleichen Verfahren wie vorstehend beschrieben, behandelt. Es wurde der gleiche Ladungs-Entladungs-Test wie in Beispiel 1 auf die alkalischen Akkumulatoren gemäß Fig. 1 welche die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthielten, angewandt. Die Kurven A" und B" von Fig. 5 zeigen die Ergebnisse des Versuches mit den Ausführungsformen der Mischung A bzw. der Mischung B, welche beim Vergleich günstig mit den Kurven C und D für die Akkumulatoren vom herkömmlichen Typ wie in Beispiel 1 abschneiden. Es wurde gefunden, daß die Zugabe von zumindest 5 Gew.-% nadelförmiger Eisenverbindungs-Teilchen zu kugelförmigen Eisenverbindungs-Teilchen zu einer Verbesserung des Platten-Nutzungsfaktors der eisernen Negativ-Elektrode dient. Wie in den Beispielen 1 und 2 nahm die Ampère-Stunden-Kapazität der erfindungsgemäßen Ausführungsformen lediglich um 5 % nach Anwendung des Ladungs-Entladungs-Testes in 60-facher Aufeinanderfolge ab.

Während das vorstehende Beispiel durch anfängliches Mischen von 2 Eisenverbindungen mit verschiedener Form durchgeführt wurde, wurde ein ähnliches Endresultat durch anfängliches getrenntes Erhitzen der zwei Verbindungen, Pulverisieren des Sinterkörpers in fein-zerteilte Eisenteilchen und Mischen der zwei Typen von Eisenteilchen, und Stampfen der Mischung in eine gewünschte Form und Sintern des Körpers im zweiten Temperaturbereich, erhalten. Dieses Verfahren hat jedoch zu einem Ergebnis geführt, nach welchem der Elektroden-Nutzungsfaktor um einen Wert von etwa 3 % bis 5 % im Vergleich zu dem Ergebnis bei dem anfänglichen Mischverfahren, abnahm, im Hinblick auf die Tatsache, daß das Reduktionsverfahren vor dem Mischen die nadelförmigen Teilchen daran zu hindern scheint, die kugelförmigen Teilchen vollständig in den Zwischenräumen zwischen den nadelförmigen Teilchen einzufangen.

Ähnliche Ergebnisse wurden in einem anderen bevorzugten Verfahren erhalten, nach welchem nadelförmige Teilchen  $\text{FeOOH}$ -Teilchen vom  $\beta$ -Typ und  $\gamma$ -Typ einschlossen, während kugelförmige Teilchen elektrolytische Eisenteilchen und Eisencarbonylteilchen einschlossen. Der bevorzugte Wert für den Gewichtsprozentsatz an gemischten nadelförmigen Eisenverbindungsteilchen beträgt zumindest 5 %, mit dem meistbevorzugtesten Wert bei etwa 10 %. Es wurde ebenso gefunden, daß der bevorzugte Wert von dem Länge-zu-Breite-Verhältnis der nadelförmigen Eisenverbindungsteilchen zumindest 3/1 beträgt.

Die Erfindung ist ganz allgemein nicht auf die spezifischen, hier gezeigten und beschriebenen Ausführungsformen beschränkt, sondern es können unter Berücksichtigung der anliegenden Ansprüche und den Zeichnungen Abänderungen und Modifizierungen durchgeführt werden, die noch innerhalb des Bereiches der Erfindung liegen.



P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung einer Negativplatte aus Eisen für einen alkalischen Akkumulator, dadurch gekennzeichnet, daß es die Stufen

des Erhitzens von Sauerstoff-enthaltendem Eisenverbindungspulver, einschließlich nadelförmige Eisenverbindungsteilchen, auf einen ersten Temperaturbereich in einer Wasserstoffatmosphäre zur Herstellung eines Sinterkörpers,

des Pulverisierens des Sinterkörpers zu fein-zerteilten Teilchen,

des Einstampfens der fein-zerteilten Teilchen in eine Form von gewünschter Gestalt, und

des Sinterns des Stampfkörpers bei einem zweiten Temperaturbereich in einer Wasserstoffatmosphäre, umfaßt.

2. Verfahren zur Herstellung einer Negativplatte aus Eisen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sauerstoff-enthaltende Eisenverbindungspulver ferner noch eine Mischung von nadelförmigen Eisenverbindungsteilchen und kugelförmigen Eisenverbindungsteilchen enthält.

3. Verfahren zur Herstellung einer Negativplatte aus Eisen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren ferner noch die Stufen des Mischens der fein-zerteilten Teilchen mit fein-zerteilten sphärischen Eisen-

teilchen umfaßt.

4. Verfahren zur Herstellung einer Negativplatte aus Eisen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die nadelförmigen Eisenverbindungsteilchen Eisen(III)-oxyhydroxid und/oder Eisen(III)-oxid vom  $\gamma$ -Typ sind.
5. Verfahren zur Herstellung einer Negativplatte aus Eisen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Temperaturbereich zwischen  $500^{\circ}\text{C}$  und  $1000^{\circ}\text{C}$  liegt.
6. Verfahren zur Herstellung einer Negativplatte aus Eisen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Temperaturbereich zwischen  $700^{\circ}\text{C}$  und  $850^{\circ}\text{C}$  liegt.
7. Verfahren zur Herstellung einer Negativplatte aus Eisen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Temperaturbereich zwischen  $700^{\circ}\text{C}$  und  $1050^{\circ}\text{C}$  liegt.
8. Verfahren zur Herstellung einer Negativplatte aus Eisen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Sauerstoff-enthaltende Eisenverbindungspulver in einer Wasserstoffatmosphäre während eines Zeitraums von zumindest 30 Minuten erhitzt wird.

9. Verfahren zur Herstellung einer Negativplatte aus Eisen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Stampfkörper während eines Zeitraums von zumindest 20 Minuten gesintert wird.

10. Verfahren zur Herstellung einer Negativplatte aus Eisen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die nadelförmigen Eisenverbindungsteilchen ein Länge-zu-Breite-Verhältnis von zumindest 3/1 besitzen.

11. Verfahren zur Herstellung einer Negativplatte aus Eisen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die fein-zerteilten Teilchen eine Größe besitzen, die unterhalb von etwa 32 mesh (0,5 mm) liegt.

12. Verfahren zur Herstellung einer Negativplatte aus Eisen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die kugelförmigen Eisenverbindungsteilchen Eisen-(III)-oxid vom  $\alpha$ -Typ, elektrolytisches Eisen und/oder Carbonyl-eisen sind.

13. Verfahren zur Herstellung einer Negativplatte aus Eisen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung zumindest 5 Gew.-% nadelförmiger Eisenverbindungsteilchen und höchstens 95 Gew.-% sphärischer Eisenverbindungsteilchen enthält.

14.      Negativplatte aus Eisen, hergestellt nach dem Verfahren  
gemäß Anspruch 1.
15.      Negativplatte aus Eisen, hergestellt nach dem Verfahren  
gemäß Anspruch 2.
16.      Negativplatte aus Eisen, hergestellt nach dem Verfahren  
gemäß Anspruch 3.

17  
(  
B

20  
Leerseite

Fig. 1

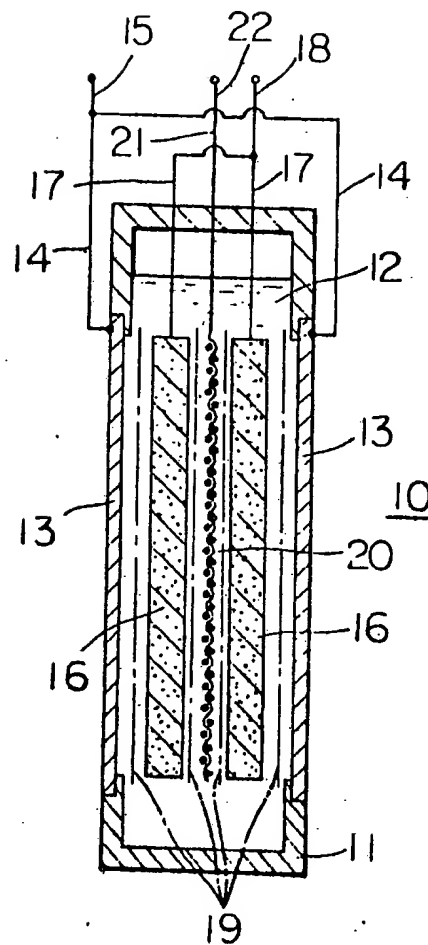


Fig. 2

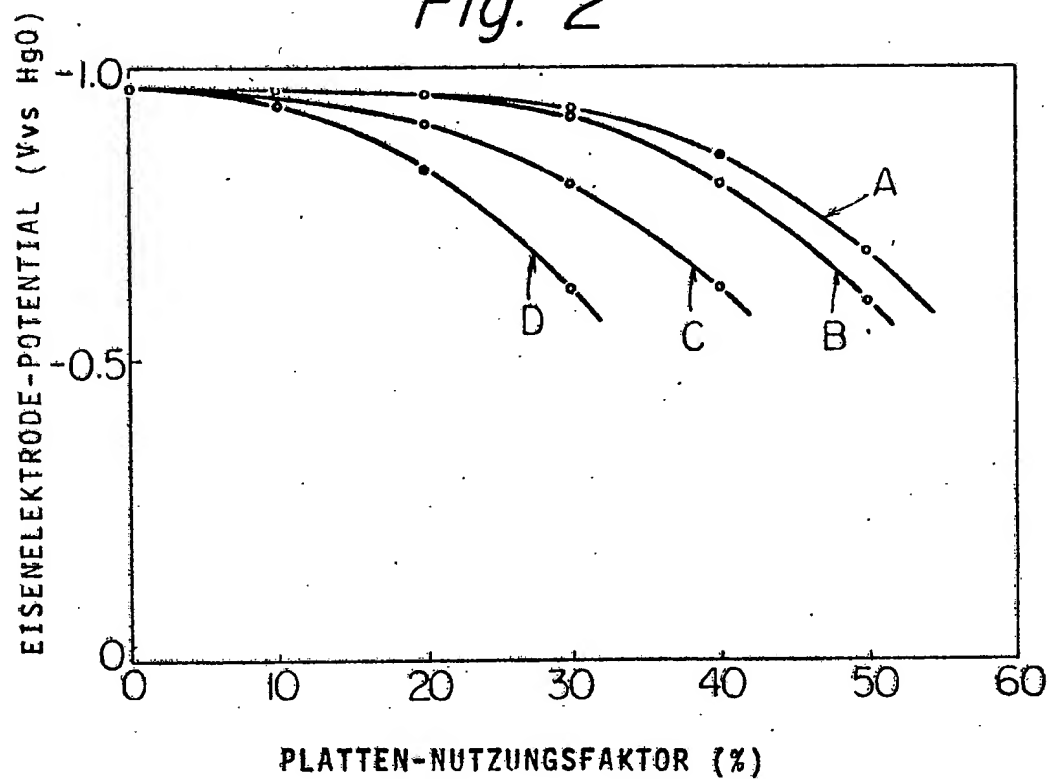


Fig. 3

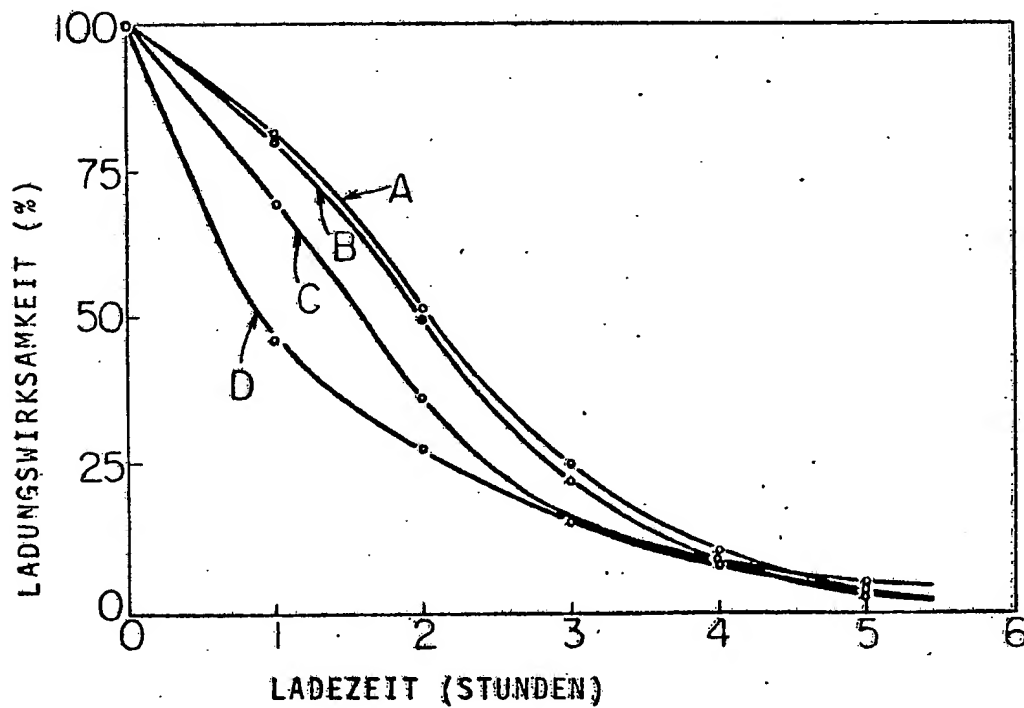


Fig. 4

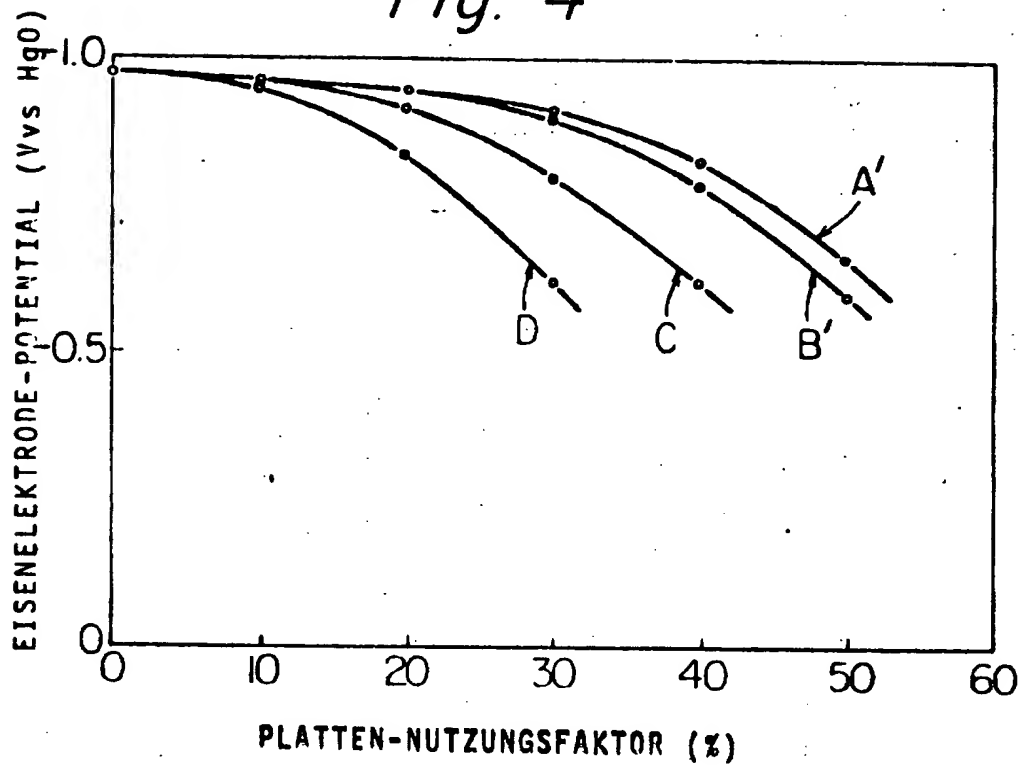


Fig. 5

